

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-319112

(43)Date of publication of application : 03.12.1996

(51)Int.Cl.

C01B 37/00
B01J 20/10
B01J 21/08
B01J 29/035

(21)Application number : 07-125040

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL
KUBOTA CORP

(22)Date of filing : 24.05.1995

(72)Inventor : SHIMIZU SHINICHI
MIZUKAMI FUJIO
KIYOZUMI YOSHIMICHI

(54) PRODUCTION OF CRYSTALLINE MICROPOROUS MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a crystalline microporous material under mild condition at a low cost by mixing a specific crystallization controlling agent with an alkaline liquid containing fine particles of kanemanite and heating the precipitated solid component to effect the crystallization of the solid.

CONSTITUTION: A mixed liquid of an inorganic material is produced by mixing at least one kind of crystallization controlling agent selected from ammonium ion of the formula R_4N^+ (R is H, a ≤ 10 C alkyl or an aryl), phosphonium ion of the formula R_4P^+ and amines with an alkaline mixed liquid containing fine particles of kanemanite. The obtained mixed liquid is optionally neutralized and the precipitated fine particles are separated from the liquid to obtain a solid component. The solid component is crystallized by heating in a closed vessel or by supplying steam to the solid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.08.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2725720

[Date of registration] 05.12.1997

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-319112

(43) 公開日 平成8年(1996)12月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 37/00			C 0 1 B 37/00	
B 0 1 J 20/10			B 0 1 J 20/10	C
21/08			21/08	Z
29/035			29/035	Z

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-125040

(22) 出願日 平成7年(1995)5月24日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 弁理士 北村 修 (外1名)

(71) 出願人 000001052

株式会社クボタ

大阪府大阪市浪速区敷津東一丁目2番47号

(74) 上記1名の代理人 弁理士 北村 修

(72) 発明者 清水 愼一

茨城県竜ヶ崎市向陽台5丁目6番 株式会社クボタ基盤技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶性マイクロ多孔体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 より温和な条件で安価に合成できる結晶性マイクロ多孔体の製造方法を提供し、安価な結晶性マイクロ多孔体、あるいは、結晶性マイクロ多孔体成型物を提供すること、また、種々の利用分野において高い性能を発揮する結晶性マイクロ多孔体を提供すること。

【構成】 臭化テトラプロピルアンモニウム((n-C₃H₇)₄NBr)水溶液にカネマイト10gを分散して加温し(混合工程)、放冷した後、塩酸を加えてpHを約8まで低下させる(中和工程)。これを脱イオン水で洗浄するとともに回収し、その後室温にて自然乾燥させて白色粉末を得る(固液分離工程)。これを小型のガラスフィルターの上に置き、さらにこのガラスフィルターを約7gの脱イオン水とともに、弗素樹脂で内面コートされた耐圧容器に入れ、前記複合体が直接水に触れないように、130℃の水蒸気に8時間さらす加熱処理をおこない、反応生成物を得る(結晶化工程)。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アンモニウムイオン (R_4N^+ : Rは水素、炭素数10以下のアルキル基あるいはアリール基から選ばれる少なくとも一種)、ホスホニウムイオン (R_4P^+ : Rは水素、炭素数10以下のアルキル基あるいはアリール基から選ばれる少なくとも一種)、アミン類から選ばれる少なくとも一種の結晶化調整剤と、カネマイト (理想組成式 $NaHSi_2O_3$) 微粒子とを含んでなるアルカリ性の混合液を形成する混合工程を行い、前記混合工程の後、前記混合液中に析出した微粒子を、前記無機材料混合液から分離する固液分離工程を行い、固液分離された固体成分を加熱して結晶化させる結晶化工程を行う結晶性マイクロ多孔体の製造方法。

【請求項2】 前記結晶化調整剤が、

テトラ n -ブチルアンモニウムイオン ($(n-C_4H_9)_4N^+$)、

テトラ n -プロピルアンモニウムイオン ($(n-C_3H_7)_4N^+$)、

テトラエチルアンモニウムイオン ($(C_2H_5)_4N^+$)、

テトラメチルアンモニウムイオン ($(CH_3)_4N^+$)、

n -プロピルトリメチルアンモニウムイオン ($(n-C_3H_7)(CH_3)_3N^+$)、

ベンジルトリメチルアンモニウムイオン ($(C_6H_5)(CH_3)_3N^+$)、

テトラ n -ブチルホスホニウムイオン ($(n-C_4H_9)_4P^+$)、

ベンジルトリフェニルホスホニウムイオン ($(C_6H_5)_3P^+$)、

1, 4-ジメチル-1, 4-ジアゾビスクロ (2, 2, 2) オクタン、

ピロリジン、

n -プロピルアミン ($n-C_3H_7NH_2$)、

メチルキヌクリジン、

から選ばれる少なくとも一種のカチオン性の結晶化調整剤と、カネマイト (理想組成式 $NaHSi_2O_3$) 微粒子とを含んでなるアルカリ性の混合液を形成する混合工程を行い、前記混合工程の後、前記混合液中に析出した微粒子を、前記無機材料混合液から分離する固液分離工程を行い、固液分離された固体成分を加熱して結晶化させる結晶化工程を行う結晶性マイクロ多孔体の製造方法。

【請求項3】 前記混合液を中和処理する中和工程を行ったのち、前記固液分離工程を行う請求項1～2のいずれかに記載の結晶性マイクロ多孔体の製造方法。

【請求項4】 前記固液分離された固体成分を密閉容器内に封入したのち、前記密閉容器を加熱して前記結晶化工程を行う請求項1～3のいずれかに記載の結晶性マイクロ多孔体の製造方法。

【請求項5】 前記固液分離された固体成分に水蒸気を供給して前記結晶化工程を行う請求項1～3のいずれかに記載の結晶性マイクロ多孔体の製造方法。

2

【請求項6】 前記固液分離された固体成分を成型したのち、前記結晶化工程を行う請求項1～5のいずれかに記載の結晶性マイクロ多孔体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、結晶性マイクロ多孔体の製造方法に関し、例えば、吸着剤、触媒および分離用の材料、すなわち、フロン系の冷媒、高電圧用電力機器の絶縁媒体である弗化硫黄ガスおよび車輛用エアブレーキの空気等の乾燥剤、排水中の窒素化合物および放射性排水中の放射性物質等の吸着除去剤、さらに種々の金属を担持させ種々の用途に対応する触媒として、主に石油化学工業の分野等に利用される結晶性マイクロ多孔体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】結晶性マイクロ多孔体としては、天然物として、モルデナイト、フェリエライトなどの如く多数存在し、また人造の結晶性マイクロ多孔体としても、ゼオライト-A、ゼオライト-X、ZSM-5 (特公昭46-10064号公報参照) およびZSM-11 (特公昭53-23280号公報参照) 等いろいろな種類のものが知られている。上述のような人造の結晶性マイクロ多孔体を製造する場合には、二酸化ケイ素成分、及び、酸化アルミニウム成分、及び、有機アンモニウム塩を含んでなるアルカリ性の混合液を形成する混合工程を行ったのち、高圧加熱により前記無機材料混合液中に結晶性マイクロ多孔体を結晶化させる結晶化工程を行う、いわゆる「水熱合成法」によって製造されていた。

【0003】つまり、水熱合成法においては、上記混合液を調製したあと、加熱して結晶化させる結晶化工程を、液体中に分散状態にして行わなければならないと考えられていたことから、結晶化に必要とされていた高温高圧を得るために、前記混合液を液状のまま高圧加熱容器 (オートクレーブ) に収容して加熱せざるを得なかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上述した従来の水熱合成法によれば、高圧加熱容器は高価であるうえに、前記無機材料混合液は、アルカリ金属酸化物もしくはアルカリ土類金属酸化物成分を、酸化物、水酸化物として含んでいるので、強アルカリ性となっており、アルカリによる腐食防止のためには、前記高圧加熱容器として、ステンレス鋼製のものやフッ素樹脂塗装などの処理をしたものを用いねばならないなど、製造設備面で製造コストを高くする要因を含んでいた。また、上述のような強アルカリ性の混合液を取り扱うには、その作業に従事する作業員に対する安全性に関しても十分な対策を講じなければならず、結果として非常に高価な合成方法と言わざるを得なかった。

【0005】また、前記水熱合成法によると、結晶化工

程において、通常70℃から200℃、場合によってはそれ以上の高温条件で、数日、場合によっては10日以上、の長時間に及んで混合液を加熱する必要があったため、激しい反応条件が必要であるという問題点もあり、このことも製造コストに反映していた。

【0006】また小規模な研究開発においても、高温高压で強アルカリ性の混合液を使用しなければならないことによって通常のガラス容器を使用することができないなどの問題点があり、より温和な条件で安価に合成できる結晶性マイクロ多孔体の製造方法が望まれていた。

【0007】さらにまた、前記水熱合成法によって得られた結晶性マイクロ多孔体は微粒子状であり、場合によっては成型する必要があるものの、一般に前記微粒子状の結晶性マイクロ多孔体自体には粘結力がないために、きわめて高温で焼結したり、バインダを介在させて成型したりしなければならず、そのために、高温での焼結により結晶の表面層が融解して多孔質構造が塞がれたり、成型物中に結晶性マイクロ多孔体が占める割合が少なくなったりして、成型物は単位重量当たりの前記多孔質構造の割合が少なくなり、前記多孔質構造に由来する吸着活性、触媒活性等の物性は、低いものになりがちであった。

【0008】従って、本発明の目的は、上記実情に鑑み、より温和な条件で安価に合成できる結晶性マイクロ多孔体の製造方法を提供することであり、さらには、安価な結晶性マイクロ多孔体、あるいは、結晶性マイクロ多孔体成型物を提供すること、また、種々の利用分野において高い性能を発揮する結晶性マイクロ多孔体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するための本発明の結晶性マイクロ多孔体の特徴手段は、アンモニウムイオン(R_4N^+ : Rは水素、炭素数10以下のアルキル基あるいはアリール基から選ばれる少なくとも一種)、ホスホニウムイオン(R_4P^+ : Rは水素、炭素数10以下のアルキル基あるいはアリール基から選ばれる少なくとも一種)、アミン類から選ばれる少なくとも一種の結晶化調整剤と、カネマイト(理想組成式 $NaHSi_2O_5$)微粒子とを含んでなるアルカリ性の混合液を形成する混合工程を行い、前記混合工程の後、前記混合液中に析出した微粒子を、前記無機材料混合液から分離する固液分離工程を行い、固液分離された固体成分を加熱して結晶化させる結晶化工程を行うことにあり、前記結晶化調整剤が、テトラn-ブチルアンモニウムイオン($(n-C_4H_9)_4N^+$)、テトラn-プロピルアンモニウムイオン($(n-C_3H_7)_4N^+$)、テトラエチルアンモニウムイオン($(C_2H_5)_4N^+$)、テトラメチルアンモニウムイオン($(CH_3)_4N^+$)、n-プロピルトリメチルアンモニウムイオン($(n-C_3H_7)(CH_3)_3N^+$)、ベンジルトリメチルアンモニウムイオン($(C_6H_5)(CH_3)_3N^+$)、

N^+)、テトラn-ブチルホスホニウムイオン($(n-C_4H_9)_4P^+$)、ベンジルトリフェニルホスホニウムイオン($(C_6H_5)_3(C_6H_5)_1P^+$)、1, 4-ジメチル-1, 4-ジアゾビスクロ(2, 2, 2)オクタン、ピロリジン、n-プロピルアミン($n-C_3H_7NH_2$)、メチルキヌクリジン、であれば好ましい。また、前記混合液を中和処理する中和工程を行ったのち、前記固液分離工程を行ってもよく、前記固液分離された固体成分を密閉容器内に封入したのち、前記密閉容器を加熱して前記結晶化工程を行ってもよく、または、前記固液分離された固体成分に水蒸気を供給して前記結晶化工程を行ってもよく、固液分離された前記固体成分を成型したのち、前記結晶化工程を行ってもよく、その作用効果は以下の通りである。

【0010】

【作用】カネマイト成分と、結晶化調整剤とをアルカリ性条件下で共存させると(混合工程)、前記結晶化調整剤の周りに無機材料が集合して複合体の微粒子が形成され、そのために、前記複合体の微粒子を、固液分離工程により、前記複合体を固体成分として単離できる。本発明は、前記単離された複合体の固体成分が、加熱処理によって相変化して結晶化し、多孔質の結晶体になるという新知見に基づき成されたものである。つまり、前記固体成分を加熱して結晶化させる(結晶化工程)ことによって、前記複合体は、前記無機材料が種々の結晶化調整剤を核として囲んだ状態で結晶化する。結局、この結晶体からは、固体状態の複合体を加熱するだけの簡単な操作で孔径の揃った多孔質構造を形成することができ

る。

【0011】また、前記結晶化調整剤としては、アンモニウムイオン(R_4N^+ : Rは水素、炭素数10以下のアルキル基あるいはアリール基から選ばれる少なくとも一種)、ホスホニウムイオン(R_4P^+ : Rは水素、炭素数10以下のアルキル基あるいはアリール基から選ばれる少なくとも一種)、アミン類、から選ばれる少なくとも一種のものであれば良く、特に、テトラn-ブチルアンモニウムイオン($(n-C_4H_9)_4N^+$)、テトラn-プロピルアンモニウムイオン($(n-C_3H_7)_4N^+$)、テトラエチルアンモニウムイオン($(C_2H_5)_4N^+$)、テトラメチルアンモニウムイオン($(CH_3)_4N^+$)、n-プロピルトリメチルアンモニウムイオン($(n-C_3H_7)(CH_3)_3N^+$)、ベンジルトリメチルアンモニウムイオン($(C_6H_5)(CH_3)_3N^+$)、テトラn-ブチルホスホニウムイオン($(n-C_4H_9)_4P^+$)、ベンジルトリフェニルホスホニウムイオン($(C_6H_5)_3(C_6H_5)_1P^+$)、1, 4-ジメチル-1, 4-ジアゾビスクロ(2, 2, 2)オクタン、ピロリジン、n-プロピルアミン($n-C_3H_7NH_2$)、メチルキヌクリジン、から選ばれる少なくとも一種を含むものであれば好ましく、種々のアンモニウム塩、ホスホニウム塩、アミン類を用いることが出来る

考えられる。尚、テトラプロピルアンモニウム塩を用いると、MFI 構造の結晶性マイクロ多孔体が得られ、またテトラブチルアンモニウム塩を用いれば、MEL 構造の結晶性マイクロ多孔体が得られるので、合成すべき構造によって前記有機アンモニウム塩を選択すれば、種々の孔径の結晶性マイクロ多孔体を得られる。

【0012】また、前記固液分離工程を、前記無機材料混合液を中和処理する中和工程を行ったのちに行うと、前記複合体は微粒子状になりやすく、前記複合体の固体成分は粘結力をもったものになりやすいことから、加圧するなどの簡単な操作で予備成型する事が出来るので、前記複合体を成型したのち、前記結晶化工程を行うと、複雑形状の成型物であっても容易に得られる利点がある。

【0013】また、前記結晶化工程は、前記固液分離された複合体を密閉容器内に封入したのち、前記密閉容器を加熱して行う、もしくは、前記固液分離された複合体に水蒸気を供給して行ってもよく、このような加熱方法によると、高圧下で高温に加熱する必要がなく、取扱が容易であるとともに、製造コストを安く設定しやすい。

【0014】

【発明の効果】従って、固体成分を加熱するだけの簡単な工程で結晶化を行えるから、高圧加熱容器を用いる水熱合成を行う必要性がなく、固体の状態での取扱、混合液の状態での水熱合成をおこなうのに比べて取扱いが容易で、かつ、加熱容器としても耐アルカリ腐食等の対策を高める必要性も少なく、設備面での製造コストを安くできながら、安全管理面での製造コストを安く設定できるとともに、加熱する結晶化の条件が、従来よりも温和なものとなり（例えば、後述の実施例においては130℃で8時間の条件でも可）、反応条件としても安価に製造可能なものとなり、経済性が向上した。また、結晶性マイクロ多孔体を、小規模な研究開発等であっても、ガラス容器などの簡単な設備で合成できるので、少量、多種、多様な結晶性マイクロ多孔体の製造などに役立つものと考えられる。本発明は、有機アンモニウムイオンへの水和クラスターの規制する無機化合物の相変化に基づく合成方法であると言えるから、結晶性マイクロ多孔体に求められる性能が、種々の産業がより区別差別化されている状況で、より精密な分子設計を行うにあたって応用利用価値が高い。

【0015】また、粘結力の高い結晶性マイクロ多孔体となるから、簡単な予備成型によっても複雑形状の成型物を得られ、従来、結晶性マイクロ多孔体をバインダを用いて予備成型し、焼成した成型物を得ていたものに比べて、単位重量あたりの多孔質構造の割合を大きく取れるなど前記多孔質構造に由来する成型物の性能を高くでき、従来は成型物としての性能が低いという原因で用いられなかった種々の分野においても利用することが可能になった。

【0016】さらに、複合体の固体成分のみを成型したのち結晶化させると、その成型物は、高温の焼結により成型体を形成するのに比べて寸法安定性がよいものとなり、成型物の製造面からも歩留りが良くなるなど製造コストの低下に役立つものと言える。

【0017】また、前記複合体の固体成分をバインダとして用い、例えば天然のゼオライトや、他の方法で製造された結晶性マイクロ多孔体を成型することによっても全体が結晶性マイクロ多孔体である製品を作ることができる。

【0018】また、前記結晶性マイクロ多孔体を塩化アルミニウム蒸気にさらしたり、複合体を作る時に、アルミニウムイオンを導入することによって結晶構造内部にアルミニウム元素を導入することもでき、前記結晶性マイクロ多孔体を、エチルベンゼンの製造やバラキシレンの製造等の触媒として利用可能なものにできる。

【0019】

【実施例】以下に実施例を示すが、本発明はこれらによって限定されるものではない。尚、原材料組としては以下の組成のもの（％表示のものはすべて重量％）を用いた。

○3号水ガラス：分析値 SiO_2 : 29.17%, Na_2O : 9.82% (日本化学工業社製)

○シリカ粉末 (多摩化学工業 (株) 社製高純度シリカ粉末)

○臭化テトラプロピルアンモニウム ($(n-\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$) : (東京化成工業 (株) 社製)

○臭化テトラブチルアンモニウム ($(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$) : (東京化成工業 (株) 社製)

○塩化アルミニウム ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : (キシダ化学 (株) 社製)

○塩化ベンジルトリメチルアンモニウム ($(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNC}_3\text{H}_7$) : (東京化成工業 (株) 社製)

【0020】【実施例1】500mLのビーカーに3号水ガラスを200g用意し、これに、水酸化ナトリウム14gを溶解させた後、アルミナ製の蒸発皿に移し、150℃の恒温槽にいれその水分を蒸発させた。水分を蒸発させた生成物を蒸発皿ごと電気炉の中に入れ700℃で約7時間焼成し、室温まで放冷させて反応生成物を得た。この反応生成物をビーカー内で700mLの水に浸漬して、微粉末の沈殿を得た。前記微粉末の沈殿物を、減圧ろ過によって回収し、脱イオン水で洗浄した後室温にて自然に乾燥すると、カネマイト (理想組成式: $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 約60gが得られた。臭化テトラプロピルアンモニウム ($(n-\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$) 5.32gに脱イオン水を加えて200gとした溶液に前記カネマイト10gを分散して70℃に加熱し3時間放置した (混合工程)。その後室温まで放冷した後、2mol/Lの塩酸を加えて徐々にpHを約8まで低下させたところ、カネマイトの体積が急激に膨潤した (中和工程)。この

現象は、前記カネマイト中のナトリウムイオンがテトラプロピルアンモニウムイオン $((n-C_3H_7)_4N^+)$ とイオン交換されるためであると考えられる。この膨潤したカネマイトを減圧ろ過しながら脱イオン水で洗浄するとともに回収し、その後室温にて自然乾燥させて白色粉末を得た(固液分離工程)。前記白色粉末は、カネマイトとテトラプロピルアンモニウムイオン $((n-C_3H_7)_4N^+)$ との複合体となっているものと考えられる。前記複合体の約1gを小型のガラスフィルターの上に置き、さらにこのガラスフィルターを約7gの脱イオン水とともに、弗素樹脂で内面コートされた耐圧容器に入れ、前記複合体が直接水に触れないように、130℃の水蒸気に8時間さらす加熱処理をおこない、反応生成物を得た(結晶化工程)。この反応生成物を粉末X線回折スペクトルの測定により調べたところ、MF I構造を有するシリカライト-1からなる結晶性マイクロ多孔体であることがわかった。

【0021】〔実施例2〕臭化テトラブチルアンモニウム $((n-C_4H_9)_4NBr)$ 6.44gに脱イオン水を加えて200gとした溶液に実施例1で製造したカネマイトを10g分散し70℃に加温し3時間放置した。その後室温まで放冷した後、2mol/Lの塩酸を加えて徐々にpHを約8まで低下させた(複合体形成工程及び中和工程)。尚、この際にも実施例1と同様にカネマイトの急激な膨潤が観測された。前記膨潤したカネマイトを、減圧ろ過しながら脱イオン水で洗浄するとともに回収し、その後室温にて自然乾燥させて白色粉末を得た(固液分離工程)。前記白色粉末は、カネマイトとテトラブチルアンモニウムイオン $((n-C_4H_9)_4N^+)$ との複合体となっているものと考えられる。前記複合体に、実施例1と同様に130℃の水蒸気に24時間さらす加熱処理をおこない反応生成物を得た(結晶化工程)。この反応生成物を粉末X線回折スペクトルの測定により調べたところ、MEL構造を有するシリカライト-2からなる結晶性マイクロ多孔体であることがわかった。

【0022】〔実施例3〕実施例1と同様の方法で製造した複合体の粉末を硬質ガラスの試験管に入れ、その試験管を空気中で溶封した。これを130℃の恒温槽内で20時間放置する加熱処理を行った後室温まで放冷して反応生成物を得た(結晶化工程)。前記反応生成物を試験管から取り出し、粉末X線回折スペクトルの測定により調べたところ、実施例1と同様のシリカライト-1からなる結晶性マイクロ多孔体であることがわかった。

【0023】〔実施例4〕実施例1と同様の方法で製造した複合体の粉末を、500MPaの圧力で油圧プレスを用いて一軸圧縮して成型物を得た。これを硬質ガラスの試験管に入れ、空気中で溶封した。前記試験管を130℃の恒温槽内で20時間放置する加熱処理を行った(結晶化工程)。尚、室温まで放冷した後、前記試験管から反応生成物を取り出しその変形を調べたが変形は確

認できなかった。前記反応生成物を試験管から取り出し、粉末X線回折スペクトルの測定により調べたところ、実施例1と同様のシリカライト-1からなる結晶性マイクロ多孔体であることがわかった。

【0024】〔実施例5〕実施例1と同様の方法で製造した複合体の粉末を常圧下で130℃の水蒸気の気流にさらして20時間放置する加熱処理を行い、反応生成物を得た(結晶化工程)。前記反応生成物を粉末X線回折スペクトルの測定により調べたところ、実施例1と同様のシリカライト-1からなる結晶性マイクロ多孔体であることがわかった。

【0025】〔実施例6〕臭化テトラプロピルアンモニウム $((n-C_3H_7)_4NBr)$ 5.32gに脱イオン水を加えて200gとした溶液に実施例1で製造したカネマイトを10g分散し70℃に加温し3時間放置し混合液を調整した(混合工程)。この混合液に、塩化アルミニウム0.97gに脱イオン水を加えて20gとした溶液を加え、塩酸を加えてpHを8に調節した(中和工程)。塩酸は2Nのもので3.64g要した。中和した前記混合液を、減圧ろ過しながら脱イオン水で洗浄するとともに回収し、その後、室温にて自然乾燥させて粉末を得た(固液分離工程)。前記粉末は、カネマイトとアルミニウムイオンとテトラプロピルアンモニウムイオン $((n-C_3H_7)_4N^+)$ との複合体となっているものと考えられる。前記粉末を、硬質ガラスの試験管に入れ、空気中で溶封した。前記試験管を130℃の恒温槽内で53時間放置する加熱処理を行い、反応生成物を得た(結晶化工程)。前記反応生成物を粉末X線回折スペクトルの測定、及び、 ^{27}Al -NMRにより調べたところ、4配位のアルミニウムの存在を確認することができ、ZSM-5からなる結晶性マイクロ多孔体であることがわかった。

【0026】〔実施例7〕塩化ベンジルトリメチルアンモニウム $((C_6H_5)_3CH_2NCl)$ 、1.81gに脱イオン水を加えて40gとした溶液に実施例1で製造したカネマイトを10g分散し70℃に加温し3時間放置し混合液を調整した(混合工程)。この混合液に、塩化アルミニウム2.45gに脱イオン水を加えて30gとした溶液を加えた。この溶液はpHが約9であった。前記混合液を、減圧ろ過して回収し、その後、室温にて自然乾燥させて粉末を得た(固液分離工程)。前記粉末を蛍光X線スペクトルの測定によって調べたところ、Si/Al元素比が97:7となっており、カネマイトとアルミニウムイオンとベンジルトリメチルアンモニウムイオン $((C_6H_5)_3CH_2N^+)$ との複合体となっているものと考えられる。前記粉末を、硬質ガラスの試験管に入れ、空気中で溶封した。前記試験管を150℃の恒温槽内で600時間放置する加熱処理を行い、反応生成物を得た(結晶化工程)。前記反応生成物を粉末X線回折スペクトルの測定により調べたところ、MOR構造を有す

るモルデナイトからなる結晶性マイクロ多孔体であることがわかった。

【0027】〔比較例 1〕実施例 1 で製造したカネマイト約 1 g を、そのまま小型のガラスフィルターの上に置き、さらにこのガラスフィルターを約 7 g の脱イオン水とともに弗素樹脂で内面コートされた耐圧容器にいれ *

＊で、このカネマイトが直接水に触れないようにして 130℃の水蒸気に 8 時間さらす加熱処理をおこなった。しかし、前記カネマイトは水蒸気によって潮解し、ガラスフィルターの上には何も残っておらず、結晶化ができなかった。尚、耐圧容器の中に残っている溶液は pH 10 以上の強アルカリ性を示した。

フロントページの続き

(72)発明者 水上 富士夫
茨城県つくば市東 1 丁目 1 番 工業技術院
物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 清住 嘉道
茨城県つくば市東 1 丁目 1 番 工業技術院
物質工学工業技術研究所内